

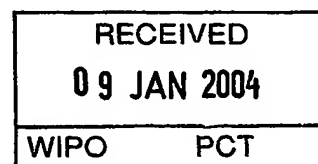
日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月31日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-317121
[ST. 10/C]: [JP2002-317121]



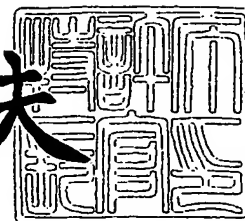
出 願 人
Applicant(s): 千住金属工業株式会社
松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年12月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
 【整理番号】 P1426
 【あて先】 特許庁長官殿
 【国際特許分類】 B23K

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 平田 昌彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 吉田 久彦

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 長嶋 貴志

【発明者】

【住所又は居所】 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会社内

【氏名】 田口 稔孫

【発明者】

【住所又は居所】 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会社内

【氏名】 豊田 良孝

【発明者】

【住所又は居所】 東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地 千住金属工業株式会社内

【氏名】 大西 司

【特許出願人】

【識別番号】 000199197
 【氏名又は名称】 千住金属工業株式会社
 【代表者】 佐藤 一策

【特許出願人】

【識別番号】 000005821
 【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社
 【代表者】 中村 邦夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 064530
 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 鉛フリーはんだおよびはんだ付け物品****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 Znが5～10質量%、Au、Fe、Pt、Pd、Sbから選ばれた少なくとも1種を0.005～1.0質量%、残部Snからなることを特徴とする鉛フリーはんだ。

【請求項 2】 Znが5～10質量%、Au、Fe、Pt、Pd、Sbから選ばれた少なくとも1種を0.005～1.0質量%、Bi、Inから選ばれた少なくとも1種を0～15質量%、残部Snからなることを特徴とする鉛フリーはんだ。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 記載の組成を有する合金粉末と、フラックス成分とを配合してなるソルダペーストに使用する鉛フリーはんだ。

【請求項 4】 少なくとも一方がCuのはんだ付け部を有する電子部品とプリント基板が請求項 1 または 2 記載の鉛フリーはんだではんだ付けされていることを特徴とするはんだ付け物品。

【発明の詳細な説明】**【0 0 0 1】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、電子機器のはんだ付けに用いる鉛フリーはんだに関する。

【0 0 0 2】**【従来の技術】**

古来から使用されてきたはんだは、Sn-Pb合金であり、特に電子機器のはんだ付けにはSn-Pbはんだの中でもPb-63Snという共晶はんだが多く使用されていた。このSn-63Pb共晶はんだは母材に対する濡れ広がりが良好であるため、はんだ付け時に未はんだ、ボイド、ブリッジ等のような不良が少なく信頼性のあるはんだ付け部が得られるという優れた特長を有している。また該共晶はんだの最も優れた特長は、固相線温度と液相線温度が同一の183℃ということである。一般に電子機器のはんだ付けでは、はんだをはんだの液相線温度+30～50℃で溶融してはんだ付けするため、共晶はんだを用いた場合のはんだ付け温度が210～230℃となる。この程度のはんだ付け温度であれば、熱に弱い電子部品やプリント基板に対して熱影響を与えることなくはんだ付けが行えることから、融点が183℃の共

晶はんだはさらに信頼性が優れているといえる。

【0003】

Pb-Snはんだではんだ付けされた電子機器が古くなって使い勝手が悪くなったり故障したりした場合、性能のアップや修理等をせず、ほとんどが廃棄処分されていた。廃棄処分される電子機器の構成材料のうちフレームの金属、ケースのプラスチック、ディスプレイのガラス等は回収して再使用されるが、プリント基板は再使用ができないため埋め立て処分されていた。なぜならばプリント基板は、樹脂と銅箔が接着されており、また銅箔にははんだが金属的に接合されていて、それぞれを分離することができないからである。この埋め立て処分されたプリント基板に地中に染み込んだ酸性雨が接触すると、はんだ中のPbが酸性雨により溶け出し、Pb成分を含んだ酸性雨がさらに地中に染み込んで地下水に混入する。このPb成分を含んだ地下水を人や家畜が長年月にわたって飲用すると体内にPbが蓄積され、ついにはPb中毒を起こすとされている。そのため世界規模でPbの使用が規制されるようになってきており、Pbの含まない所謂「鉛フリーはんだ」が使用されるようになってきた。

【0004】

鉛フリーはんだとは、Snを主成分として、それにAg、Cu、Bi、In、Zn、Ni、Cr、P、Ge、Ga等を適宜添加したものである。

【0005】

従来からの鉛フリーはんだは、Sn主成分のSn-Ag、Sn-Cu、Sn-Sb、Sn-Bi、Sn-In、Sn-Zn、等の二元合金や該二元合金に他の元素を添加した多元系の鉛フリーはんだであった。

【0006】

従来の鉛フリーはんだのうちSn-Ag系、Sn-Cu系は、Sn-63Pb共晶はんだに較べて機械的強度に優れているため、最近では多く使用されている鉛フリーはんだである。しかしながら、これらの鉛フリーはんだは、ほとんどが固相線温度220℃以上、液相線温度ではSn-Ag-Cuの三元共晶組成のもので217℃であり、Pb-63Sn共晶はんだに比べて高くなっている。従って、Sn-Ag系、Sn-Cu系鉛フリーはんだを用いたはんだ付け温度は、250℃以上となり、電子部品やプリント基板に機能

劣化や熱損傷を与えることがあった。なおSn-Sb系鉛フリーはんだも、やはり液相線温度が240℃以上であるため、電子部品等に対する熱影響の問題がある。

【0007】

Sn-In鉛フリーはんだは、Sn-52Inが共晶組成であり、その共晶温度は117℃に現れる。このSn-In鉛フリーはんだは、Pb-63Sn共晶はんだよりも融点が低いため、電子部品やプリント基板に対する熱影響はさらに少なくすることができる。しかしながら融点が低すぎることは、はんだ付け後にかえって不都合となることがある。例えば、電子機器の使用時にはコイル、パワートランジスター、抵抗器等から発熱するが、このような発熱部品を融点が低すぎるはんだではんだ付けすると、発熱によりはんだが溶融したり、或は溶融しないまでも機械的強度が下がって少しの力で簡単に剥がれたりしてしまう。またInは生産量が少なく地球上で枯渇の恐れがある金属の一つであるため、非常に高価となっている。従って、Inの大量添加は経済的に好ましいものではない。

【0008】

Sn-Bi鉛フリーはんだは、Sn-58Biが共晶組成であり、その共晶温度は139℃である。このSn-Bi鉛フリーはんだも前述Sn-In鉛フリーはんだ同様、融点が低すぎるために発熱する電子部品のはんだ付けには不適である。さらにまたSn-Bi鉛フリーはんだは、Bi自体が非常に脆い性質を有していることから、Biが多い鉛フリーはんだは、はんだ付け後に衝撃が加わると容易に剥離してしまうという問題があった。

【0009】

Sn-Zn系鉛フリーはんだは、Sn-9Znが共晶組成であり、共晶温度は199℃である。このSn-Zn系鉛フリーはんだは、前述Pb-63Sn共晶はんだの融点(183℃)と非常に近い。従って、Pb-63Sn共晶はんだが使用されてきた多くの電子機器のはんだ付けに用いても熱的問題、即ち電子部品に対する熱損傷の問題や発熱部品をはんだ付けした後に発熱で簡単に剥離したりするような問題は起こらない。しかもZnは安価であり、また人体に対する影響も少ないことから、近時は見なおされてきている鉛フリーはんだである。

【0010】

Sn-Zn系鉛フリーはんだは、Sn-Znの二元だけでは、濡れ性が十分でなく、未はんだ、ボイド等が発生する。そこで従来より、Sn-ZnにAg、Cu、Ni等の金属を添加して濡れ性の改善をしたSn-Zn系鉛フリーはんだが多数提案されていた（参照：特開平8-267270、同9-94687、同9-94688）。またSn-Zn共晶近辺の組成の鉛フリーはんだは、液相線温度が200℃前後であり、Pb-63Sn共晶はんだで温度的に限界で使用できていた電子部品では、Sn-Zn系鉛フリーはんだとPb-63Snの融点の差である17℃が問題となることがある。つまりSn-Zn共晶近辺の鉛フリーはんだでも、さらにPb-63Sn共晶はんだの融点に近い鉛フリーはんだが要求されることがある。このようにSn-Zn系鉛フリーはんだで融点を下げるために融点降下作用のあるBi、Inを添加したものも提案されている（参照：特許第2914214号、特開平8-19892号、同8-323495号、同9-19790号）。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

ところでSn-Zn系鉛フリーはんだを用いてはんだ付けした電子機器では、長期間使用しているうちに、はんだ付け部の接合強度が弱くなって少しの力ではんだが剥がれたり、或は全く力がかかっていないにもかかわらず剥離してしまうということがあった。

【0012】

本発明者らがSn-Zn系鉛フリーはんだではんだ付けした部分が容易に剥離する原因について鋭意研究を重ねた結果、はんだ付け部がCu、即ち電子部品のリードやプリント基板のランドがCuであると、該Cu部をSn-Zn系鉛フリーはんだではんだ付けした後に、はんだ付け部の界面が腐食して剥離することが分かった。つまり、Sn-Zn系鉛フリーはんだでCu部をはんだ付けすると、Sn-Zn系鉛フリーはんだ中のZnがSnよりも優先的にCuと合金化し、はんだ付け部の界面にCu-Znの金属間化合物層を形成する。

【0013】

その後、はんだ付け部の外側に露出したCu-Zn金属間化合物のうちZnが空気中の水分と酸素により腐食酸化して金属的性質を失うようになる。最初は、はんだ付け部の外側に露出したCu-Zn金属間化合物中のZnが腐食酸化するが、該腐食酸

化がはんだ付け部の内部にあるCu-Zn金属間化合物まで伝播して進行していく。はんだが母材のCuと接合するという現象は、はんだの溶融した金属成分がCuと金属的に合金化することにより接合するが、はんだ付け部の界面にあるCu-Znの金属間化合物のZnが金属的性質を失うようになると、はんだがCu部との金属的接合ができなくなってCu部から剥離してしまうものである。

【0014】

このZnの腐食酸化は、特に、はんだ付け部にハロゲン化物を含むフラックス残渣が付着していると、ハロゲン化物が空気中から水分を吸湿して腐食の激しい液体となるため、さらに腐食酸化が促進されてはんだの剥離進行が加速される。本発明は界面に存在するZnが腐食酸化を起こしにくいSn-Zn系鉛フリーはんだを提供することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、はんだ付け部の界面に生成するCu-Znの金属間化合物中にある種の金属が含まれているとZnの腐食酸化を抑制できることを見出し、本発明を完成させた。

【0016】

請求項1記載の発明は、Znが5～10質量%、Au、Fe、Pt、Pd、Sbから選ばれた少なくとも1種を0.005～1.0質量%、残部Snからなることを特徴とする鉛フリーはんだである。

【0017】

請求項2記載の発明は、Znが5～10質量%、Au、Fe、Pt、Pd、Sbから選ばれた少なくとも1種を0.005～1.0質量%、Bi、Inから選ばれた少なくとも1種を0～15質量%、残部Snからなることを特徴とする鉛フリーはんだである。

【0018】

請求項3記載の発明は、請求項1または2記載の組成を有する合金粉末と、フラックス成分とを配合してなるソルダペーストに使用する鉛フリーはんだである。

【0019】

そして請求項4記載の発明は、少なくとも一方がCuのはんだ付け部を有する電子部品とプリント基板が請求項1または2記載の鉛フリーはんだではんだ付けされていることを特徴とするはんだ付け物品である。

【0020】

本発明の鉛フリーはんだは、融点をなるべく低くするため、Znの添加量はSn-Znの共晶に近い5～10質量%にする。Znの添加量が5質量%より少なかったり、10質量%よりも多かったりすると、液相線温度が高くなってしまい、はんだ付け温度を高くせざるを得なくなる。

【0021】

Sn-Zn系鉛フリーはんだに添加してCu-Zn中に入り込むことによりZnの腐食酸化を抑制する金属はAu、Fe、Pt、Pd、Sbである。これらの金属は、1種、或は2種以上を同時に添加してもよい。Sn-Zn系鉛フリーはんだに添加するAu、Fe、Pt、Pd、Sbは、0.005質量%よりも少ないとZnの腐食酸化抑制効果が発揮できず、しかるに1.0質量%を超えると融点が急激に上昇するばかりでなく、はんだ付け性を阻害するようになる。

【0022】

Znを5～10質量%の共晶近辺の組成にAu、Fe、Pt、Pd、Sbを添加して融点が高くなるようであれば、融点降下作用のあるBi、Inを添加すると良い。これらの金属は、1種、或は2種を同時に添加してもよい。Sn-Zn系鉛フリーはんだにおいて、Bi、Inの添加量が15質量%よりも多くなるとSn-Biの共晶温度である139℃、或いはSn-Inの共晶温度である117℃の影響が大きく現れてくるようになるため、はんだ付け部における発熱部品の発熱により強度が低下してしまう恐れがある。

【0023】

本発明の一つの態様において、上述の組成を有するはんだ合金は、粉末状にして液状またはペースト状フラックスと混練してソルダペーストにすることもできる。

【0024】

従来のSn-Zn系の鉛フリーはんだでは、はんだ付け部がCuであると、はんだ合金中のZnがはんだ付け部のCuと金属間化合物を生成して、それが酸化腐食するが

、本発明のはんだ合金は、はんだ付け部、即ち電子部品またはプリント基板のはんだ付け部がCuであっても酸化腐食を起こさない。従って、本発明は、少なくとも一方がCuのはんだ付け部である電子部品とプリント基板を上記組成の鉛フリーはんだを用いてはんだ付けした耐酸化腐食性を有するはんだ付け物品である。

【0025】

【実施例】

以下、本発明鉛フリーはんだの実施例と比較例を表1に示す。

【0026】

【表1】

		組 成 (質量%)										腐食試験	QFP接合強度(N)		備 考
		Sn	Zn	Bi	In	Au	Fe	Pt	Pd	Sb	その他		初期	1000時間後	
実施例	1	残	9			0.01						可	26.3	16.8	本発明鉛フリーはんだ
	2	残	9			0.1						可	27.8	17.5	本発明鉛フリーはんだ
	3	残	9				0.01					可	26.5	19.8	本発明鉛フリーはんだ
	4	残	9				0.1					可	28.3	23.5	本発明鉛フリーはんだ
	5	残	9					0.005				可	25.8	17.8	本発明鉛フリーはんだ
	6	残	9					0.1				可	27.9	24.1	本発明鉛フリーはんだ
	7	残	9						0.005			可	26.0	18.1	本発明鉛フリーはんだ
	8	残	9						0.1			可	27.7	23.9	本発明鉛フリーはんだ
	9	残	9							0.1		可	27.1	24.7	本発明鉛フリーはんだ
	10	残	9							1		可	28.6	26.5	本発明鉛フリーはんだ
	11	残	8	3		0.05						可	28.7	19.5	本発明鉛フリーはんだ
	12	残	8	3			0.05					可	28.8	21.0	本発明鉛フリーはんだ
	13	残	8	3				0.05				可	29.0	19.7	本発明鉛フリーはんだ
	14	残	8	3					0.05			可	28.6	20.5	本発明鉛フリーはんだ
	15	残	8	3						0.5		可	30.0	27.1	本発明鉛フリーはんだ
	16	残	5	10				0.05				可	22.5	15.8	本発明鉛フリーはんだ
	17	残	5		10			0.05				可	24.6	17.2	本発明鉛フリーはんだ
	18	残	5	5	5			0.05				可	23.9	16.3	本発明鉛フリーはんだ
比較例	1	残	9									不可	25.7	10.5	公知はんだ
	2	残	7	5	8							不可	23.6	8.6	特許第2914214
	3	残	5	13	3							不可	20.2	5.7	特開平8-323495
	4	残	7							Cu0.5		不可	26.4	9.5	特開平9-155587

【0027】

表1の説明

【腐食試験】

試験片：0.3mm×10mm×15mmのタフピッチ銅板を250℃で各はんだ合金を加熱溶解させたはんだ槽に、深さ15mmで浸漬させてはんだ付けした試験片を用いる。

試験方法：試験片を温度85℃、相対湿度85%の恒温恒湿槽中に1000時間放置した

後、エポキシ系の埋め込み樹脂にて固定して断面研磨を施し、走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散形元素分析装置によりはんだ付け部界面の腐食酸化の有無を観察する。

結果：はんだ付け部界面に腐食酸化による酸化物層形成がみられない場合、或いは酸化物層形成が少ない場合は可、はんだ付け部界面に腐食酸化による酸化物層形成が多くみられる場合、或いは界面剥離がみられる場合は不可とする。

【 0 0 2 8 】

〔QFP接合強度 (N) 〕

試験片：0.65ピッチQFPパターンのCu配線プリント基板に、0.15mm厚のメタルスクリーンを使用してソルダペーストを印刷塗布し、QFPを搭載した後、リフロー加熱によりソルダペーストを溶解させて、はんだ付けを行い試験片とする。

試験方法：試験片を温度85℃、相対湿度85%の恒温恒湿槽中に1000時間放置した後、QFP接合部にフックを引っ掛けて、斜め45度の角度で引張試験を行い、接合強度を測定する。

結果：はんだ付け部界面で腐食酸化が進行すると接合強度の低下がみられ、破壊モードが界面剥離となる。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

従来のSn-Zn系鉛フリーはんだは、はんだ付け後に、はんだ付け部で剥離を起こすことはやむを得ないことと考えられていたが、本発明のSn-Zn系鉛フリーはんだは、はんだ中のZnを腐食酸化させないという優れた特性を有するものであり、また本発明のはんだ付け物品ははんだ付け部が長期間にわたって安定した状態を維持できるものである。従って、本発明の鉛フリーはんだおよびはんだ付け物品は、電子機器の寿命をさらに伸ばすことができるという従来にない優れた効果を奏するものである。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 従来のSn-Zn系鉛フリーはんだは、長期間経過すると、はんだ付け部から剥離がおこることがあった。この原因は、はんだ付け部の界面に形成されるCu-Znの金属間化合物中のZnが選択的に腐食酸化されるからである。本発明は、該金属間化合物中のZnの腐食酸化を抑制して剥離を起こさないようにしたSn-Zn形鉛フリーはんだおよび耐酸化腐食性に優れたはんだ付け物品を提供することにある。

【解決手段】 本発明はZnが5～10質量%、Au、Fe、Pt、Pd、Sbから選ばれた少なくとも1種を0.005～1.0質量%、残部Snからなる鉛フリーはんだであり、さらに該鉛フリーはんだにBi、Inから選ばれた少なくとも1種を0～15質量%添加した鉛フリーはんだでもある。また本発明のはんだ付け物品は、どちらか一方のはんだ付け部がCuからなる電子部品とプリント基板を前記はんだ合金ではんだ付けしてある。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-317121
受付番号	50201647359
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0092
作成日	平成14年11月12日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年10月31日
【特許出願人】	申請人
【識別番号】	000199197
【住所又は居所】	東京都足立区千住橋戸町 2 3 番地
【氏名又は名称】	千住金属工業株式会社
【特許出願人】	
【識別番号】	000005821
【住所又は居所】	大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
【氏名又は名称】	松下電器産業株式会社

次頁無

特願 2002-317121

出願人履歴情報

識別番号

[000199197]

1. 変更年月日

1990年 8月 6日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都足立区千住橋戸町23番地

氏 名

千住金属工業株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 1 7 1 2 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日
[変更理由]

住 所
氏 名

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

新規登録

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地
松下電器産業株式会社